

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Reference (5)

(11)Publication number : 09-100437

(43)Date of publication of application : 15.04.1997

(51)Int.Cl.

C09D127/12

C09D 5/14

C09D183/04

(21)Application number : 07-258590

(71)Applicant : YAMAGATA PREF GOV TECHNO  
PORISU ZAIDAN  
NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1995

(72)Inventor : NODA HIROYUKI

## (54) PAINT COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a paint composition containing a titanium dioxide having high photocatalytic activity as a pigment and a fluorine resin or a polysiloxane resin as a membrane-forming resin, having germicidal and antimicrobial activity and useful as a finish coat paint, etc.

SOLUTION: This paint composition contains (A) titanium dioxide and (B) one or more than one kind of a membrane forming resin selected from among (i) a fluorine resin and (ii) a polysiloxane resin, and can form a membrane surface having photocatalytic activity. The component A has high photocatalytic activity, and it is preferably a titanium dioxide having an anatase-type crystal form. The impurity content of the titanium dioxide is less than 5%, and highly pure fine particles having impurity of less than 2% is especially preferable. Further, the composition forms active oxygen from O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O existing on the surface of the membrane under irradiation of light of  $\leq 400\text{nm}$  in wave length, and the active oxygen can decompose organic materials on the surface of the membrane.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-100437

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| C 0 9 D 127/12            | P F G |        | C 0 9 D 127/12 | P F G  |
| 5/14                      | P Q M |        | 5/14           | P Q M  |
| 183/04                    | P M T |        | 183/04         | P M T  |

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 7 頁)

|           |                 |          |  |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平7-258590     | (71) 出願人 | 593146486<br>財団法人山形県テクノポリス財団<br>山形県山形市松栄二丁目2番1号 山形県<br>高度技術研究開発センター内 |
| (22) 出願日  | 平成7年(1995)10月5日 | (71) 出願人 | 000004341<br>日本油脂株式会社<br>東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号                           |
|           |                 | (72) 発明者 | 野田 博行<br>山形県山形市春日町1-55 プラザ・ド<br>ウ・セレス205号                            |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 塩澤 寿夫 (外1名)  |

(54) 【発明の名称】 塗料組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 二酸化チタンフッ素樹脂及びポリシロキサン樹脂から選ばれる1種または2種以上の塗膜形成樹脂とを含み、光触媒作用を有する塗膜表面を形成する塗料組成物。

【効果】 形成される塗膜は耐候性に優れており、塗膜表面に付着した有機物が光の存在下で発生する活性酸素などによって分解されるので、塗膜表面が常に新鮮に保たれるとともに殺菌・抗菌作用が長期間維持される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化チタンとフッ素樹脂及びポリシロキサン樹脂から選ばれる1種または2種以上の塗膜形成樹脂とを含み、光触媒作用を有する塗膜表面を形成する塗料組成物。

【請求項2】 二酸化チタンが高い光触媒活性を有する二酸化チタンである請求項1に記載の塗料組成物。

【請求項3】 二酸化チタンが不純物含量 5% 未満、平均粒径  $1\mu\text{m}$  以下の微粒子である請求項1又は2に記載の塗料組成物。

【請求項4】 二酸化チタンがアナターズ型の結晶型である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の塗料組成物。

【請求項5】 塗膜表面から二酸化チタンの一部が露出した塗膜を形成可能な請求項1ないし4のいずれか1項に記載の塗料組成物。

【請求項6】 波長  $400\text{ nm}$  以下の光照射によって塗膜表面に存在する酸素分子若しくは水分子から活性酸素が生成する請求項1ないし5のいずれか1項に記載の塗料組成物。

【請求項7】 活性酸素が塗膜表面の有機物を分解する請求項1ないし6のいずれか1項に記載の塗料組成物。

【請求項8】 殺菌・抗菌性の塗膜表面を形成する請求項1ないし7のいずれか1項に記載の塗料組成物。

【請求項9】 上塗り用塗料として用いる請求項1ないし8のいずれか1項に記載の塗料組成物。

【請求項10】 光触媒活性を有する物質を含む薄膜形成性組成物により形成された薄膜表面の光触媒活性の測定方法であって、以下の工程：

(a) 光励起された薄膜表面の二酸化チタンと水若しくは酸素とを反応させる工程；

(b) 該反応により塗膜表面に生成したヒドロキシルラジカルをスピントラップする工程；及び、

(c) 得られたスピニアダクトのシグナル強度を電子スピン共鳴装置により測定する工程；を含む方法。

【請求項11】 光触媒活性を有する物質が二酸化チタンである請求項10に記載の方法。

【請求項12】 薄膜形成性組成物が塗料組成物である請求項10又は11に記載の方法。

【請求項13】 スピントラップにスピントラップ剤を用いる請求項10ないし12のいずれか1項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は塗料組成物に関するものである。より詳しくいうと、本発明は、例えば上塗り用の塗料として好適に用いることができ、長期にわたって殺菌・抗菌性を維持できる塗膜を形成可能な塗料組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 塗料の分類方法の一つとして、塗料を下

塗塗料と上塗塗料とに分類する方法が知られている。素材表面に下塗塗料の塗膜を形成した後、さらに下塗塗料の塗膜表面上に上塗塗料の塗膜を形成して層状の塗膜を形成させることにより、所望の性質を有する安定な塗膜表面を形成することが可能である。このような下塗塗料に要求される性能は、主として下塗塗料を適用する素材及び上塗塗料の両者に対する良好な付着性であり、一方、上塗塗料には主として耐候性が要求される。

【0003】 従来より、上塗塗料として二酸化チタンを顔料として含む塗料組成物が用いられている。このような組成物では、紫外線暴露に伴う塗膜の劣化を防止するために、熱的に安定な結晶構造であるルチル型の二酸化チタンが用いられている。さらに、ルチル型の二酸化チタン自身が有する光触媒作用を抑えるために、二酸化チタン粒子自体に表面処理が施されているのが一般的である。従って、現在市販されている上塗塗料は、塗膜表面の光触媒作用を極力減少させるように設計されており、高い光触媒活性を有する二酸化チタンをあえて上塗塗料に配合して、光触媒作用を有する塗膜を形成させるという技術的思想は従来存在しなかった。

【0004】 また、抗菌性塗料組成物として、銀や銅のイオン若しくは化合物、あるいはその他の抗菌性物質を添加したものが知られている。このような塗料組成物により形成される塗膜は、汚染物質の少ない場所では有効な抗菌作用を有するものの、塗膜表面が有機物などの塵で覆われてしまいやすい室外や浴室、あるいは食品工場などの過酷な使用環境においては、抗菌作用が短期間に失われてしまうという問題がある。さらに、銀化合物自体が高価であるために製造コストアップが避けられないという問題もある。

【0005】 一方、塗膜表面の光触媒活性を評価する手段としては、密閉反応器を用いて反応生成物や被反応物の定量値から評価する方法や、塗料中にフェノール系のラジカル捕捉物質を混合して電子スピン共鳴(ESR) スペクトルを測定する方法(特開昭61-270640号公報)などが知られている。前者は、操作が煩雑で評価に長時間を要するという欠点があり、後者は、塗膜表面とともに塗膜内部の光触媒活性を同時に評価してしまうという欠点がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、殺菌・抗菌作用を有する塗膜表面を安定に形成することができ、例えば上塗塗料として好適に使用可能な塗料組成物を提供することにある。また、十分な耐候性を有し、かつ過酷な環境においても長期にわたって殺菌・抗菌作用を保持できる塗膜表面を形成する塗料組成物を提供することも本発明の課題である。さらに、迅速かつ簡便な塗膜表面の光触媒活性の評価方法を提供することも本発明の別な課題である。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決するため種々の検討を重ねた結果、高い光触媒活性を有する二酸化チタンを顔料として含み、かつ塗膜形成樹脂としてフッ素樹脂またはポリシロキサン樹脂を含む塗料組成物が、耐候性に優れた塗膜を形成できると、並びに、上記組成物が過酷な環境下においても長期にわたって殺菌・抗菌作用を有する塗膜を安定に形成できることを見いだした。本発明はこれらの知見を基にして完成されたものである。

【0008】すなわち本発明は、二酸化チタンとフッ素樹脂及びポリシロキサン樹脂から選ばれる1種または2種以上の塗膜形成樹脂とを含み、光触媒作用を有する塗膜表面を形成する塗料組成物を提供するものである。この発明の好ましい態様によれば、二酸化チタンが不純物含量 5% 以下で平均粒径  $1\mu\text{m}$  以下の微粒子である上記塗料組成物；二酸化チタンがアナタース型の結晶型である上記塗料組成物；二酸化チタンが高い光触媒活性を有する二酸化チタン微粒子である上記塗料組成物；及び、塗膜表面から二酸化チタンの一部が露出した塗膜を形成可能な上記塗料組成物が提供される。

【0009】また、さらに好ましい態様としては、波長  $400\text{nm}$  以下の照射によって塗膜表面に存在する酸素分子若しくは水分子から活性酸素が生成する上記塗料組成物；活性酸素が塗膜表面に付着した有機物を分解する上記塗料組成物；殺菌・抗菌性の塗膜表面を形成する上記塗料組成物；銀イオン、銅イオン、銀化合物、及び銅化合物からなる群から選ばれる抗菌・殺菌性化合物の1種又は2種以上を含む上記塗料組成物；及び、上塗り用塗料として用いる上記塗料組成物が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の塗料組成物は、顔料として高い光触媒活性を有する二酸化チタンが配合されていることを特徴としている。このような性質を有する二酸化チタンとしては、JIS K 5116（顔料）及びJIS K 1409（繊維用）に定められたアナタース型の結晶型を有する二酸化チタンが好適である。例えば、アナタース型の結晶型を有する二酸化チタンのうち、不純物含量が 5% 未満、好ましくは 2% 未満の高純度微粒子を用いることが特に好適である。二酸化チタンの粒径は、例えば、電子顕微鏡法で平均  $1\mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.3\mu\text{m}$  以下である。

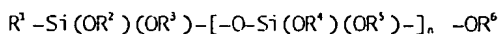
【0011】二酸化チタン微粒子自体の光触媒活性は、例えば、二酸化チタンの存在下でギ酸水溶液に紫外線を照射し、ギ酸の酸化分解により生成する二酸化炭素の生成速度を定量することにより測定可能である。光触媒作用を高めるために表面処理などが施された二酸化チタンを用いることもできる。このような微粒子としては、例えば、Ptなどを担持させた二酸化チタンや $\text{Nb}^{5+}$ や $\text{Sb}^{5+}$ などで処理した二酸化チタンなどが知られている。なお、光触媒作用を抑えるために二酸化チタン微粒子自体に表

面処理が施されたものを用いることは好適ではないが、表面処理された二酸化チタンが上記に説明したような高い光触媒活性を有している場合には、本発明の範囲に含まれることはいうまでもない。

【0012】本発明の塗料組成物は、フッ素樹脂及びポリシロキサン樹脂から選ばれる1種または2種以上を塗膜形成樹脂として含むことを特徴としている。本発明の組成物において、これらの樹脂は塗膜を形成する主要素として作用する成分である。これらの塗膜形成樹脂のうち、二酸化チタンの光触媒活性により塗膜表面上に生成する活性酸素などによって劣化を受けず、かつ親水性表面を有する顔料の一部分が塗膜の表面に露出するという性質を有しているものを特に好適に使用することができる。表面に二酸化チタンを露出させるためには、通常用いられる塗料よりも高い顔料濃度にするか、顔料分散時間を短くすればよい。上記塗膜形成樹脂がこれらの性質を有しているか否かは、本明細書の実施例に記載された評価方法などに従って当業者に容易に判定可能であり、二酸化チタンの種類や配合量などに応じて適宜の種類塗膜形成樹脂を選択可能であることはいうまでもない。

【0013】上記塗膜形成樹脂についてさらに具体的に説明すると、フッ素樹脂としては、フルオロオレフィンとビニルエーテルまたはビニルエステルとの共重合により製造されたものを好適に用いることができる。フッ素共重合体の架橋性反応基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、又はグリシジル基などを用いることができる。熱可塑性フッ素樹脂として PVdF（ポリフッ化ビニリデン）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、FEP（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体）、又はPVF（ポリフッ化ビニル）などを用いてもよい。これらのフッ素樹脂は市販されており、例えば、旭硝子株式会社製のルミフロロン、ダイキン工業株式会社製のゼッフル、セントラル硝子株式会社製のセフルコート、東亜合成株式会社製のザフロン、大日本インキ株式会社製のフルオネート、エルファトケム株式会社製のカイナーなどを用いることができる。一般的には熱硬化型フッ素樹脂（ $M_n=4,000\sim 10,000$ ）または熱可塑性フッ素樹脂（ $M_n=10,000\sim 50,000$ ）を用いることができる。

【0014】ポリシロキサン樹脂としては、下記の一般式：



で表されるポリシロキサン樹脂を好適に用いることができる。式中、 $\text{R}^1$ ないし $\text{R}^6$ はそれぞれ独立に水素原子；メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、若しくはイソプロピル基などの直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、好ましくは $\text{C}_1\sim 6$ アルキル基；又はフェニル基若しくはナフチル基などのアリール基などを示し、それらは互いに同一であっても異なってもよい。 $n$ は1ないし100の整数

を示す。より具体的にいうと、ポリヒドロキシシロキサン、ポリメトキシシロキサン、ポリエトキシシロキサン、ポリブトキシシロキサンなどを挙げることができる。

【0015】本発明の塗料組成物中の二酸化チタンと上記塗膜形成樹脂との配合割合は特に限定されないが、例えば、反応基を有する熱硬化型フッ素樹脂を用いる場合には、該樹脂および必要に応じてその硬化剤（例えばイソシアネートなど）の合計 100重量部（固形分）に対して二酸化チタンを50〜140 重量部、好ましくは80〜120 重量部の割合で用いるのがよい。また、例えば、組成物 100 重量部（固形分）中にフッ素樹脂（例えばフッ化ビニリデン樹脂など）又はポリシロキサン樹脂を50重量部（固形分）以上の割合で含有する樹脂組成物を用いる場合には、該樹脂組成物 100重量部に対して二酸化チタンを50〜140 重量部、好ましくは80〜120重量部の割合で配合することも好ましい。

【0016】本発明の塗料組成物には、フッ素樹脂及びポリシロキサン樹脂から選ばれる1種または2種以上の塗膜形成樹脂に加えて、当業界において塗膜形成成分として周知のものを組み合わせて用いてもよい。このような塗膜形成成分としては、例えば、アマン油、大豆油などの油状物；ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フタル酸樹脂、ビニル樹脂などの合成樹脂；ニトロセルロース等のセルロース誘導体；塩化ゴムなどのゴム誘導体；ポリビニルアルコールなどの水溶性化合物などを用いることが可能である。これらの塗膜形成成分の配合量は特に限定されないが、二酸化チタンの光触媒作用により塗膜の性能が劣化しない程度の量を適宜選択して配合すべきである。また、本発明の塗料組成物には、塗膜の乾燥、硬化、あるいは諸物性を改良するための添加物を配合することができる。例えば、乾燥剤、硬化剤、可塑剤、分散剤、乳化剤などを必要に応じて配合することができる。このような添加剤の種類や添加量は当業者に周知であり、必要に応じて容易に選択可能である。

【0017】本発明の塗料組成物は、一般的には、上記の不揮発成分を当業者に周知の方法に従って溶剤または希釈剤に分散ないし溶解させることにより製造することができる。溶剤または希釈剤の種類は、乾燥工程中に容易に蒸発して塗膜に残留しないものであれば特に限定されないが、一般的には、エチルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコール類；石油スピリット、灯油、キシレン、ソルベッソなどの炭化水素類；酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ジエチレングリコール、セロソルブなどのエーテル類、トリクロロエチレン、塩化メチレンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素などを1種または2種以上混合して用いることができる。

【0018】いかなる特定の理論に拘泥するわけではな

いが、本発明の塗料組成物を塗布することにより形成される塗膜表面には二酸化チタンの一部が露出している。この二酸化チタンにバンドギャップエネルギー以上のエネルギーを持つ光（波長 400nm 以下）が照射されると電子-正孔対が生成するが、この電子-正孔対に酸素分子や水分子が反応すると、高い酸化力を有し、有機物を分解することができるスーパーオキシドイオン、過酸化水素、ヒドロキシルラジカルなどの活性酸素が生成する(Noda, H., et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 85, 25 05, 1992; ibid, 66, 455, 1993; ibid, 66, 3542, 1993; ibid, 67, 2031, 1994)。

【0019】例えば、本発明の塗料組成物により形成される塗膜の表面が煤、垢、タール、微生物、ウイルスなどの有機物を含む塵で覆われた場合、二酸化チタンの上記光触媒作用によって塗膜上の有機物が酸化・分解されるので、塗膜の表面に有機物が蓄積することがない。微生物やウイルスの有機物も容易に酸化壊死するので、塗膜表面に持続的な殺菌・抗菌作用が期待できる。なお、一般的には、殺菌とは酵母、バクテリア、真菌、若しくはウイルスなどの微生物を死滅させることであり、抗菌とはそれらの微生物の増殖が抑制された状態をいうが、本明細書において殺菌・抗菌という用語は、これらの概念も含めて最も広義に解釈されるべきである。

【0020】上記波長の光は太陽光や蛍光灯の光にも十分含まれているため、本発明の塗料組成物により形成される塗膜の表面は、室内外で十分な殺菌・抗菌作用を有している。もっとも、さらに殺菌・抗菌作用の高い塗膜を形成させたり、あるいは、暗所においても殺菌・抗菌作用を有する塗膜を形成させるためには、銀イオン、銅イオン、あるいは銀や銅の化合物（酸化銀、酸化銅、亜酸化銅など）を殺菌・抗菌性化合物として配合することができる。このような態様に従うと、極めて少量の殺菌・抗菌性化合物を配合することによって、非常に優れた殺菌・抗菌性を有する塗膜を形成することができるので、製造コストの面から好ましい。また、塗膜表面の殺菌・抗菌性を高めるために殺菌・抗菌性化合物を多量に配合する必要がないので、塗膜の耐候性や安定性を損なうことがない。

【0021】本発明の別の態様によれば、光触媒活性を有する物質を含む薄膜形成性組成物により形成された薄膜表面の光触媒活性の測定方法であって、以下の工程：(a)光励起された薄膜表面の二酸化チタンと水若しくは酸素とを反応させる工程；(b) 該反応により塗膜表面に生成したヒドロキシルラジカルをスピントラップする工程；及び、(c) 得られたスピニアダクトのシグナル強度を電子スピン共鳴装置により測定する工程；を含む方法が提供される。

【0022】上記発明において、薄膜形成性組成物としては、例えば、塗料組成物やフロアーポリッシュ組成物などを用いることができ、光触媒活性を有する物質とし

ては、例えば、二酸化チタン、好ましくは二酸化チタン高純度微粒子などを挙げることができる。例えば、本発明の上記塗料組成物などにより形成される光触媒作用を有する塗膜は、この測定方法の好適な対象である。スピントラップにはスピントラップ剤を用いることができ、例えば、5,5-ジメチル-2H-ピロール-1-オキサイド(DMP)などを好適に用いることができる。この方法に従えば、上記第三工程により測定されるシグナル強度を指標として薄膜表面の光触媒活性を簡便かつ迅速に評価することができる。上記方法の詳細は以下の実施例に記載されているが、本発明の方法は実施例の方法のいかなる細部にも限定されることはない。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は下記の実施例に限定される\*

| 塗料組成物                      | a   | b   | c   | d   | l    | m     | n    | o    |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-------|------|------|
| ルミフロンLF200 <sup>1)</sup>   | 100 | 100 | 100 | 100 | 100  | 100   | 100  | 100  |
| デスモジュールN <sup>2)</sup>     | 10  | 10  | 10  | 10  | 10   | 10    | 10   | 10   |
| アナタース型二酸化チタン <sup>3)</sup> | 75  | 75  | 30  | 30  | 57.5 | 28.75 | 5.75 | 2.88 |
| カーボンブラック                   | 2   | -   | 1   | -   | -    | -     | -    | -    |
| 溶 剤                        | 100 | 100 | 100 | 100 | 50   | 50    | 50   | 50   |

【0025】例2

下記の表2に記載した組成の塗料組成物を製造した。表中、1)はエルファトケム株式会社製 PVdF 樹脂(固形分100%)であり、2)はエルファトケム株式会社製2,4,6-フッ化ビニリデン共重合体(固形分100%)であり、3)は石原産業株式会社製二酸化チタン A-100(平均粒径 0.15 μm, 純度98%以上)であり、4)はチタン工業株式会社製タロックスLLXL0であり、5)は三菱レーヨン株式会社製ダイヤナールBR-64である。e~hの配合をペイントシェーカーにて30分間分散させて塗料組成物を得た。e及びfの塗料組成物を用いて鉄板を塗装し、塗膜を200℃で30分間焼付けて40μmの乾燥塗膜を形成した。また、g及びhの塗料組成物を用いて壁材を塗装した後、一昼夜放置して80μmの乾燥塗膜を形成させた。

【0026】

【表2】

\*ことはない。

例1

下記の表1に記載した組成の塗料組成物を製造した。表中、1)は旭硝子株式会社製のCTFE(クロロトリフルオロエチレン)/ビニルエーテル樹脂(固形分50%)であり、2)はバイエル社製HDI(ヘキサエチレンジイソシアネート)3量体(固形分75%)であり、3)はテイカ株式会社製二酸化チタンJA3(平均粒径0.18 μm, 純度98%以上)である。a~dの配合をペイントシェーカーで30分間分散させて塗料組成物を得た。得られた塗料組成物をコンクリート壁にスプレー塗装し、一昼夜放置して40μmの乾燥塗膜を得た。

【0024】

【表1】

| 塗料組成物                      | e   | f   | g   | h   |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|
| カイナー500 <sup>1)</sup>      | 70  | 50  | -   | -   |
| カイナーADS <sup>2)</sup>      | -   | -   | 70  | 50  |
| 溶剤                         | 152 | 170 | 152 | 170 |
| アナタース型二酸化チタン <sup>3)</sup> | 50  | 70  | 50  | 70  |
| 黄色酸化鉄 <sup>4)</sup>        | 2   | -   | 2   | -   |
| PMMA <sup>5)</sup>         | 30  | 50  | 30  | 50  |

【0027】例3

下記の表3に記載した組成の塗料組成物を製造した。表中、1)は昭和テクノコート株式会社製ポリシロキサン系クリヤー塗料(固形分40%)であり、2)はチタン工業株式会社製二酸化チタンKA-20(平均粒径0.2 μm, 純度98%以上)である。i~kの配合をペイントシェーカーを用いて分散して塗料組成物を製造した。これらの組成物を鉄板の上に刷毛塗り塗装し、塗膜を170℃で20分間焼付けて30 μmの乾燥塗膜を形成させた。

【表3】

| 塗料組成物                        | i   | j   | k   |
|------------------------------|-----|-----|-----|
| ファインハードN-300KX <sup>1)</sup> | 100 | 100 | 100 |
| アナタース型二酸化チタン <sup>2)</sup>   | 20  | 40  | 50  |
| イソプロピルアルコール <sup>3)</sup>    | 40  | 40  | 40  |

## 【0028】例4

例1の塗膜形成樹脂を用いて、アナタース型二酸化チタンの配合比率を変えた塗料組成物 1~o(表1)を調製した。これらの組成物を用いて 200×300 mmの試験片(厚さ 40 μm)を作製して 4×30 mmの短冊状の試料片を切り出した。この試料片をESR測定用セル(ラボテック社製のティッシュセル)にセットし、900mmol dm<sup>-3</sup>のスピンラップ剤(5,5-ジメチル-2H-ピロール-1-オキサイド: DMPO) 10~30 μlを試料片の表面に滴下し、石英のカバーをつけた後にESR測定装置にセットした。350 nm以下の波長をカットできるフィルターを装着したキセノンランプで試験片を1分間光照射した後に、ESRスペクトルを測定した。

【0029】図1は、上記の測定により得られたESRスペクトルの一例である。1:2:2:1の4本線は水あるいは酸素と反応して生成したヒドロキシルラジカルがスピンラップ剤にトラップされて生じたスピンアダクトのシグナルである。得られたESRシグナルの強度は、標準試料であるMn<sup>2+</sup>の信号強度で規格化した(a/I)。

【0030】図2は、P/Bと規格化したESRシグナル強度(三回測定の実値)の関係を示したものである。この図に示された結果から、二酸化チタン微粒子の配合割合の増大とともにシグナル強度が増大していることがわかる。従って、ESRスペクトル上で観測されたシグナル\*

\* 強度の増大は明らかに二酸化チタン微粒子に起因するものであり、このシグナル強度を指標として塗膜表面の光触媒活性を評価することが可能である。なお、試料のセットを含めた測定の所要時間は3分/試料であり、迅速に多数の試料の光触媒活性を評価することが可能である。

## 【0031】例5

例1~4で調製した塗料組成物を用いて、以下の方法に従って室内光照射下の抗菌性試験を行った。10<sup>5</sup> 個/cm<sup>2</sup>の大腸菌を塗膜表面に塗布した後、室内光照射下に試料を置き、1時間後に試料表面に存在する大腸菌の数を測定した。その結果、塗膜形成樹脂だけを塗布した試料を用いた対照群では細菌の増殖が認められたのに対して、本発明の塗料では細菌の増殖は全く観察されなかった。

## 【0032】

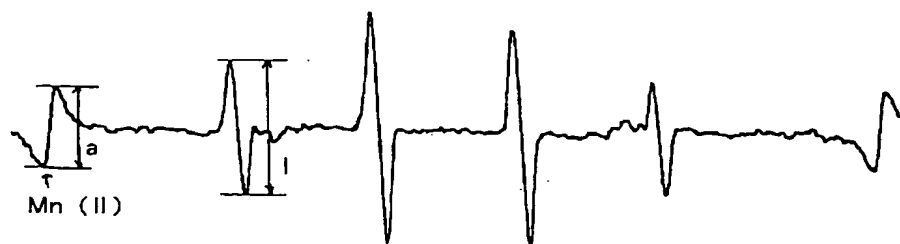
【発明の効果】本発明の塗料組成物により形成される塗膜は、耐候性に優れており、長期にわたって安定な塗膜を維持することができる。また、塗膜表面に付着した有機物(塵や微生物など)が光の存在下で発生する活性酸素などによって分解されるので、塗膜表面が常に新鮮に保たれ、塗膜表面の殺菌・抗菌作用が長期間維持されるという特徴がある。また、本発明の方法によれば、塗膜表面などの光触媒作用を簡便かつ迅速に測定できるという特徴がある。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の塗料組成物に光照射した場合に生成したヒドロキシルラジカルをトラップしたスピンアダクトのESRスペクトルを示す図である。

【図2】 ESRシグナル強度と本発明の塗料組成物のP/Bとの関係を示す図である。

【図1】



【図2】

